

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-252430

(43)Date of publication of application : 04.11.1987

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 61-093335

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 24.04.1986

(72)Inventor : MINE TAKAYUKI
HASEGAWA SUGIO
SUGIE TOSHINORI

(54) PRODUCTION OF POLYPHENYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound containing no oligomers efficiently, by separating two specified layers in a resin solution obtained by reacting a polyhaloaromatic compound with a sulfiding agent and adding an organic acid or an inorganic acid to the reaction mixture.

CONSTITUTION: A polyhaloaromatic compound (A) is reacted with 0.8W1.2mol, per mol of component A, of a sulfiding agent at 200W330° C and a pressure of 1.1W200kg/cm² for 10minW72hr in 2.5W20mol, per mol of component A, of an organic polar solvent, and 1W300wt%, based on component A, at least one separating agent (D) selected from an organic acid and an inorganic acid is added to the reaction mixture to obtain a resin solution comprising a thick polymer layer comprising polyphenylene sulfide of an intrinsic viscosity ≥ 0.05 and a thick oligomer layer comprising a phenylene sulfide oligomers, other oligomers and low-MW impurities, etc., and having an intrinsic viscosity < 0.05 . Either one of said two layers is separated from this solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-252430

⑬ Int.Cl.⁴
C 08 G 75/02

識別記号 庁内整理番号
NTX A-2102-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンスルフィドの製造方法

⑯ 特 願 昭61-93335

⑰ 出 願 昭61(1986)4月24日

⑱ 発 明 者 峯 孝 之 奈良市南登美ヶ丘3336-56
⑱ 発 明 者 長 谷 川 杉 生 堺市若松台3-19-7
⑱ 発 明 者 杉 江 敏 典 高石市千代田4-5-5
⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンスルフィドの製造方法

2. 特許請求の範囲

アミド系極性溶媒中で、ポリヘロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応せしめた後、有機酸又は無機酸から選ばれる少なくとも一種を添加し、次いでポリマーの濃厚層(I)と比較的オリゴマーの濃厚層(II)とからなる生成樹脂液から、該層(I)又は該層(II)を分別することを特徴とするポリフェニレンスルフィドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリフェニレンスルフィドの製造方法に関する。

〔従来の技術及びその問題点〕

ポリフェニレンスルフィドは、耐熱性、耐薬品性、難燃性等の優れた性能を有する為、電機、電子、自動車機械等の部品として使用されている。

かかるポリフェニレンスルフィドは、例えばN-メチルピロリドン等の有機溶媒中でp-ジクロ

ルベンセンと硫化ナトリウムを反応して得た樹脂液を反応容器から取り出し、次いで溶媒を除いて製造されている。(特公昭45-3368号)

しかしながら、従来のポリフェニレンスルフィドの製造方法に於いては、成形時の発泡、金型の腐食、成形品の熱安定性や機械的物性の低下の原因となるオリゴマー成分が比較的多く含有されており、これらを除去するためには特開昭57-

205425に記載の如く重合反応工程、溶媒回収工程、洗浄工程を経た後のポリマーを更にアセトン、ベンゼン、テトラヒドロフラン等の溶媒にて処理してオリゴマー成分を抽出除去するという工程が必要となり、工程の煩雑化、多量の抽出溶媒の処理等の問題がある。又、従来の製造方法では反応混合物の取出時の系内は均一溶液又は均一スラリーであるため、物理的にポリマーとオリゴマーとを分離することが出来ず、更にポリマーを分離するためにはオリゴマーの溶媒抽出に先立って反応混合物全体から重合溶媒を除去しなければならない。これは重合溶媒が多量に使用されるため

に後処理工程が煩雑かつ長時間にわたり、しかも設備投資及びエネルギーコストが大きいこと、重合溶媒の処理量に対して得られるポリマー量が少ないこと、環境保全上廃水中に重合溶媒が多量に混入しないようにするために廃水処理工程を厳密に行なう必要があること等の問題がある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、これらの欠点に鑑み鋭意検討の結果、重合反応により得たポリフェニレンスルフィド及びオリゴマーを含む樹脂液（反応混合物）に有機酸又は無機酸から選ばれる少なくとも一種を添加することにより有機アミド系極性溶媒の含有量が少なく、かつポリマーが比較的多量に存在する液層と、有機アミド系極性溶媒の含有量が多く、かつオリゴマー成分が比較的多量に存在する液層とを分離せしめ、分別することが可能となり、しかも重合溶媒の処理量が少なく、かつオリゴマー成分をほとんど含まないポリマーが効率的に、かつ経済的に得られることを見出し本発明に至った。

p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ジブロムベンゼン等のジハロベンゼンが好ましく、トリクロロベンゼン、テトラクロロベンゼン、ジクロロナフタレン、トリクロロナフタレン、トリブロムベンゼン、ジブロムナフタレン、ジヨードベンゼン、トリヨードベンゼン、ジクロルジフェニルスルホン、ジブロムジフェニルスルホン、ジクロルベンゾフェノン、ジブロムベンゾフェノン、ジクロルジフェニルエーテル、ジブロムジフェニルエーテル、ジクロルジフェニルスルフィド、ジブロムジフェニルスルフィド、ジクロルビフェニル、ジブロムビフェニル等およびこれらの混合物を併用できる。尚、分岐構造によるポリマーの粘度増大を図るために、1分子中に3個以上のハロゲン置換基をもつポリハロ芳香族化合物を少量ジハロ芳香族化合物と併用させてもよい。

本発明で用いられるスルフィド化剤としては、硫化アルカリ金属化合物の単独、該化合物あるいは他のイオウ源と水酸化アルカリ金属化合物の併

用等が挙げられる。即ち、本発明はアミド系極性溶媒中でポリハロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応せしめた後、有機酸又は無機酸から選ばれる少なくとも一種を添加し、次いでポリマーの濃厚層(I)とオリゴマーの濃厚層(II)とからなる生成樹脂液から該層(I)又は該層(II)を分別することを特徴とするポリフェニレンスルフィドの製造方法を提供するものである。

本発明で言う「オリゴマー」とは、固有粘度0.05未満のフェニレンスルフィドオリゴマーの他に、低分子量であり、かつ分子中に窒素原子を含有するオリゴマー（この窒素原子は重合反応途中で重合溶媒の一部分解により第1～第4級アミノ基を形成していると推察される）及び反応途中で副生する低分子量不純物をも含む総称である。

又本発明で言うポリマーとは、固有粘度0.05以上のポリフェニレンスルフィドである。

本発明の方法で用いるポリハロ芳香族化合物としては芳香核に直接結合した2個以上のハロゲン原子を有するハロゲン化芳香族化合物、例えば

用等が挙げられる。

硫化アルカリ金属化合物としては硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、およびこれらの混合物が含まれる。かかる硫化アルカリ金属化合物は水和物および／または水性混合物として、あるいは無水の形として用いることができる。なお、硫化アルカリ金属中に微量存在する重硫化アルカリ金属、チオ硫酸アルカリ金属と反応させるために少量の水酸化アルカリ金属を加えても問題ない。尚、硫化アルカリ金属化合物としては1～2水塩の硫化ナトリウムが好ましい。

他のイオウ源としては、例えば水硫化アルカリ金属化合物、硫化水素、チオアミド、チオ尿素、チオカルバネート、チオカルボン酸、二硫化炭素、チオカルボキシレート、イオウ、五硫化磷等である。好ましいイオウ源としては水硫化アルカリ金属化合物である。特に水硫化アルカリ金属化合物としては、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシ

ウムおよびこれらの混合物が含まれる。かかる水硫化アルカリ金属化合物は水和物および／または水性混合物あるいは無水の形で用いることができる。かかる水硫化アルカリ金属化合物としては水硫化ナトリウムが好ましく、水酸化アルカリ金属化合物と併用して用いられるが、該化合物の代わりにN-メチル-4-アミノ酪酸ナトリウム又は炭酸アルカリ金属化合物を併用しても良い。

又、水酸化アルカリ金属化合物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムおよびこれらの混合物が挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。

尚、イオウ源と水酸化アルカリ金属化合物との割合はイオウ元素1モルに対して水酸化アルカリ金属化合物0.8～3.0モルが適当である。特に水酸化アルカリ金属化合物と併用する場合その使用量は水硫化アルカリ金属化合物1.00モルに対し0.9～1.2モルの範囲が適当である。炭酸アルカリ金属化合物を併用する場合には水酸化アルカリ

ジハロ芳香族化合物1モルに対してイオウ元素が0.8～1.2モル、好ましくは0.9～1.1モルとなるように選択される。又、有機極性溶媒の使用量はジハロ芳香族化合物に対するモル比で2.5ないし20の範囲で、好ましくは3ないし10の範囲である。

本発明で重合が行なわれる反応温度は一般に200℃～330℃、好ましくは210℃～300℃である。圧力は重合溶媒および重合モノマーであるハロ芳香族化合物を実質的に液相に保持するような範囲であるべきであり、一般に1.1 kg/cm²～200 kg/cm²、好ましくは1.1 kg/cm²～20 kg/cm²の範囲より選択される。反応時間は温度および圧力により異なるが、一般に10分ないし約72時間の範囲であり、望ましくは1時間ないし48時間である。

ポリフェニレンスルフィドはポリハロ芳香族化合物、スルフィド化剤及び重合助剤を混合し、好ましくは不活性雰囲気下で加熱することにより製造される。各成分の混合の順序には特に制限は

金属化合物の使用割合の1/2程度が適当である。又、N-メチル-4-アミノ酪酸ナトリウムを併用する場合のその使用量はアルカリ金属水硫化物1.00モルに対し0.9～1.2モルの範囲が適当である。

上記硫化アルカリ金属化合物又は水硫化アルカリ金属化合物の各水和物を使用する場合には予め溶媒中で脱水せしめた後に反応に用いる必要がある。尚、水硫化アルカリ金属化合物の脱水の際には水酸化アルカリ金属化合物又はN-メチル-4-アミノ酪酸ナトリウムを共存せしめた方がよい。

本発明の方法において使用される有機アミド系極性溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、ヘキサメチルホスホルアミド等あるいはこれらの混合物より選択される。これらの溶媒のうちではN-メチル-2-ピロリドン(NMP)が特に好ましい。

本発明で用いられるスルフィド化剤の使用量は

なく、重合工程に際して上記成分を部分的に少量ずつあるいは一時に添加することにより行なわれる。

本発明に於ける有機酸又は無機酸とはプロトン供与体を意味する。例えば、有機酸としては、塩酸、酢酸、プロピオン酸、2-メチルプロピオン酸、シュウ酸、酒石酸、酪酸、吉草酸、ヘキサノ酸、ヘプタン酸、2-メチルオクタン酸、ドデカン酸、4-エチルテトラデカン酸、オクタデカン酸、シクロヘキサノカルボン酸、シクロドデカンカルボン酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、フタル酸、コハク酸、クエン酸、マレイン酸、グルタミン酸、アミノプロピオン酸、ポリアクリル酸等のカルボン酸類、ナフタレン-α-スルホン酸、ナフタレン-β-スルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸類、ベンゼンスルフィン酸、パラトルエンスルフィン酸等のスルフィン酸類などが、無機酸としては、塩酸、臭酸、ヨウ素酸、弗酸等のハロゲン化水素、硫酸、亜硫酸、硝酸、

亜硝酸、炭酸、ホウ酸、珪酸およびリン酸、ポリリン酸、亜リン酸、メタンホスホン酸、エタン-1-ホスホン酸、プロパン-1-ホスホン酸、ブタン-1-ホスホン酸、ペンタン-1-ホスホン酸、シクロヘキサン-1-ホスホン酸、ビニル-1-ホスホン酸、プロペン-2-ホスホン酸、ブテン-2-ホスホン酸、インデン-2-ホスホン酸、フェニルメタンホスホン酸、(4-メチル-フェニル)-メタンホスホン酸、 β -ナフチル-メタンホスホン酸、2-フェニル-エタン-1-ホスホン酸、2,2-ジフェニル-エタン-1-ホスホン酸、4-フェニル-ブタン-1-ホスホン酸、2-フェニル-エチレン-1-ホスホン酸、2,2-ジフェニルエチレン-ホスホン酸、フェニル-アセチレン-ホスホン酸、4-フェニル-ブタジエン-ホスホン酸、ベンゼン-ホスホン酸、4-メチル-ベンゼン-ホスホン酸及び2-フェノキシ-エタン-

単独又は重合溶媒にて分離剤を分散又は溶解し、添加してもよい。

本発明に於いて、前記分離剤添加による層分離をより効果的に行なうためには分別時の条件を以下の如く設定するのが好ましい。

前記アミド系極性溶媒/生成ポリマー比が重量比で20/1乃至1/2の範囲である。かかる比は20/1乃至1/1であることが好ましい。尚、かかる比は重合時に設定されていても良い。

分離剤/アミド系極性溶媒比(前記アミド系極性溶媒/生成ポリマー比は一定)が、溶媒及び分離剤の種類により異なるが、一般に重量比で2/1乃至1/1000である。尚、かかる比は重合時に設定されていても良い。

分別時の温度が170乃至300℃の温度である。特に190乃至290℃が好ましい温度範囲である。

又、分別時の圧力は重合溶媒および分離剤が実質的に液相を形成する圧力であればよく、具体的には1.2 kg/cm²乃至100 kg/cm²、好ましくは

1-ホスホン酸等のリン酸類が挙げられる。

本発明に於いては、有機酸又は無機酸から選ばれる少なくとも一種を分離剤として添加する。

上記の分離剤の添加量は重合反応終了時の反応系内の溶媒に溶解又は分散する範囲内で使用することが好ましく、溶解又は分散限度以上に使用しても分離を促進しない。分離剤の添加量は用いるものの種類により異なるが、通常モノマーのポリハロゲン化芳香族化合物に対して、1~300重量%、好ましくは5~200重量%の範囲である。

上記の分離剤の添加時期は重合反応終了時が好ましい。重合反応終了以前に上記の分離剤を系内に添加した場合、重合反応に影響を及ぼす恐れがある。尚、重合反応の終了点を知るには、経時的に系内の反応混合物の一部をサンプリングし、通常の処理、即ち、水洗、伊過、乾燥を行った後、得られたポリマーの固有粘度 $[\eta]$ を測定し、 $[\eta]$ が一定となった時点を終了点とすればよく、その際分離剤を添加して分別取出を行う。

分離剤の添加方法は特に限定しないが、分離剤

1.5 kg/cm²乃至30 kg/cm²である。

ポリマーの分別は、重合反応がある一定の度合以上に進んだ時点で分離剤を添加し分別し、取出してもよく、また重合時と分別取出時の条件が異なっても前述の条件に合致すれば差し支えない。たとえば、溶媒/ポリマー比については分別取出前に系内への追加仕込あるいは蒸留による系外への除去などの操作によりその比を変動せしめることができる。

分別取出の方法には特に制限はない。たとえば攪拌停止状態または層流攪拌状態でストロー方式でサンプル管によりポリマー層またはオリゴマー層を選択的に取出すことも可能であり、あるいは釜下部より両層を選択的に順次分別して取出すことも可能である。

本発明に於いてポリマー層とオリゴマー層とを分離する方法として、両層を検出できるセンサーを用いることもできる。これらのセンサーとしては両層の物理的性質の差すなわち、比重、粘度、誘電率、導電率、屈折率、光透過率、色差などが

ある。また両層の重量をあらかじめ予測し、取出量あるいは残存量の変化を測定することにより分別取出を行なうことも可能である。分別取出ができる方法であればよく、このような方法にとくに拘わるものではない。

本発明に於いて、ポリマー濃厚層とオリゴマー濃厚層との分離は、通常主としてポリマーを含む分離液中のオリゴマー含有率（対ポリマー重量%）が3%以下であり、かつポリマー分が全ポリマーの97重量%以下含む如く行なわれるのが好ましい。

本発明によって取り出された主にポリマーを含む樹脂液からポリマーを採取する方法は通常の方法で差しつかえない。例えば、樹脂液から蒸留もしくはフラッシュにより溶媒を除去し、次いで水あるいはアセトン、メタノールなどの貧溶媒で洗浄して精製ポリマーを得ることができる。

又、主としてオリゴマーを含む分別液には、オリゴマー成分の他に重合溶媒及び分離剤の1部、低分子量ポリマーの少量を含有している。

α -クロロナフタレン中206℃で測定し、式

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \left(\frac{\text{相対粘度}}{\text{ポリマー濃度}} \right)$$

に従い算出した値である。

又、オリゴマー成分の定量は、粉末状ポリマーをアセトン抽出溶媒としてソックスレー型抽出器により2時間以上、抽出量が一定になるまで抽出をくり返した後、アセトン可溶分を乾燥固化して求めることが出来、実施例にはアセトン抽出前のポリマー重量に対するオリゴマー成分の含有率(%)として記載した。

尚、例中の部及び%は特別に断らない限り重量基準である。

〔実施例1～5及び比較例1～3〕

容器の最下部に取出口を有する18ℓオートクレーブにN-メチルピロリドン5200g、60%硫化ナトリウム・フレーク1560g（無水 Na_2S として12.0モル）及び水酸化ナトリウム8g（0.2モル）を仕込み、窒素雰囲気下で撹拌しながら160℃より205℃まで1.5時間を要して

〔発明の効果〕

本発明の方法により製造されるポリマーは従来の製造法のものに較べてオリゴマー成分が除去されているために溶融成形時の発泡、金型の腐食、製品の熱安定性及び機械的物性等が著しく改良される。又、本発明は重合溶媒の処理量が少ないために後処理工程が簡略化され、設備投資及びエネルギー・コストの低減が可能となり、又廃水中に含まれる重合溶媒も微量にでき、環境保全上からも好ましい。

〔産業上の利用分野〕

本発明の方法により製造されるポリフェニレンスルフィドは、オリゴマー含有量の少ない利点を生かし、従来の電機・電子、自動車、機械等の成形部品のほかにも、封止剤、フィルム、繊維、塗料等広範囲の用途に使用することができる。

〔実施例〕

以下本発明の方法を実施例に従って説明する。尚、ポリフェニレンスルフィドの対数粘度 $[\eta]$ は0.4g/100ℓ溶液なるポリマー濃度において、

徐々に昇温し、水351g、N-メチルピロリドン19gよりなる留分を系外に除去した。

次いで、p-ジクロルベンゼン1852g（12.6モル）をN-メチルピロリドン600gに溶解させ、加えた後、225℃、最高圧力3kg/cm²で2時間、更に265℃、最高圧力8.7kg/cm²で3時間反応せしめた。265℃で1.5時間経過後30分毎に反応混合物の少量をサンプリングし、常法に従って水洗、戸過、乾燥を行い、得られたポリマーの対数粘度 $[\eta]$ を測定した。その結果、2時間経過後から $[\eta]$ が0.15で一定したことを確認し、3時間経過後に表1に示す量の酸とN-メチルピロリドン1000gとからなる混合液を265℃に加温した滴下槽より反応系内に一括添加し、添加終了の10分後、撹拌を停止し、更に1分間放置した後分別取出を開始した。

取出操作は以下の如くである。即ち、あらかじめ、取出口の下部に取出用容器K₁をセットし、撹拌停止1分後、取出口の開口径面積を3cm²に調整し、取出を開始して表1に示す時間（T₁）で

取出を停止し、次いで取出用容器 K_2 をセットして残りの反応混合物の全量を K_2 に取出した。

K_1 及び K_2 に取出した反応混合物を夫々個別に慣用の手順に従い、水洗、戸過によりポリマーを分離後、乾燥し、ポリマーの重量及び対数粘度を測定した。

又 K_1 及び K_2 より得られたポリマーは夫々の一部を取り、ソックスレー型抽出器にてアセトン抽出溶媒として、約5時間抽出後、抽出液を蒸発乾固し、抽出物の重量を測定し、前記、ポリマー中のオリゴマー成分の含有率を求めた。又、ポリマー中のNa含有量は、試料を白金るつぼ中で硫酸分解し、炭光分析により求めた値を単位ppmで表記した。これを表1に示した。

表 1

試料の種類		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	実施例3	実施例4	実施例5
添加量 (g)		885	885	885	-	-	885	885	885
対反応混合物(g)		10	10	10	-	-	10	10	10
取出 容器 K_1	取出時間 T_1 (分)	2	4	8	2	8	2	2	2
	取出量 (g)	2460	5208	10638	3001	10617	2087	2317	2417
	取出率 (%)	23.1	49.0	100	28.3	100	19.7	21.8	22.7
	ポリマー収量 (g)	609	1110	1282	382	1279	593	639	619
	ポリマー割合 (%)	47.8	86.9	100	29.9	100	46.3	50.3	48.6
	対数粘度 $[\eta]$ (dl/g)	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16
	オリゴマー含有率 (%)	0.4	0.9	4.9	5.2	5.3	0.5	0.4	0.5
	Na含有量 (ppm)	90	140	310	2200	2100	80	110	100
取出 容器 K_2	取出量 (g)	8189	5420	0	7605	0	8508	8311	8232
	取出率 (%)	76.9	51.0	0	71.7	0	80.3	78.2	77.3
	ポリマー収量 (g)	665	167	-	896	-	687	632	654
	ポリマー割合 (%)	52.2	13.1	-	70.1	-	53.7	49.7	51.4
	対数粘度 $[\eta]$ (dl/g)	0.10	0.04	-	0.15	-	0.09	0.11	0.11
	オリゴマー含有率 (%)	9.6	33.5	-	5.1	-	9.2	10.0	9.6
	Na含有量 (ppm)	530	890	-	2100	-	460	650	320

$$\text{取出率} = \frac{K_1 \text{ 取出量 (又は } K_2 \text{ 取出量)}}{K_1 \text{ 取出量} + K_2 \text{ 取出量}} \times 100$$

$$\text{オリゴマー含有率} = \frac{\text{アセトン抽出量}}{\text{試料 (ポリマー) 重量}} \times 100$$

$$\text{ポリマー割合} = \frac{K_1 \text{ ポリマー収量 (又は } K_2 \text{ ポリマー収量)}}{K_1 \text{ ポリマー収量} + K_2 \text{ ポリマー収量}} \times 100$$

表1に示す如く本発明によれば、オリゴマー含有率が少なく、しかもNa含有量の少ないポリマーが効率良く分離取出しできることが判る。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.